

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-80395

(43)公開日 平成11年(1999) 3月26日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	F I			
C 0 8 J	9/00	C 0 8 J	9/00	A	
B 3 2 B	5/18	B 3 2 B	5/18		
H 0 1 M	2/16	H 0 1 M	2/16	L	
	2/18		2/18	Z	
	6/16		6/16	Z	
審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 7 頁) 最終頁に続く					
(21)出願番号	特願平9-243917				
(22)出願日	平成9年(1997) 9月9日				
(71)出願人	000003964 日東電工株式会社 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号				
(72)発明者	東條 泰久 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東 電工株式会社内				
(72)発明者	樋口 浩之 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東 電工株式会社内				
(74)代理人	弁理士 池内 寛幸 (外1名)				

(54)【発明の名称】 多孔質膜および非水電解液電池用セパレータ

(57)【要約】

【解決する課題】 導電性粒子の貫通等による内部短絡が発生しにくい、表面硬度の高い非水電解液電池用セパレータ、および、そのようなセパレータを構成するのに適した多孔質膜を提供すること。

【解決手段】 ポリエチレンやポリプロピレン等のポリオレフィン多孔質膜を基体と使用し、この基体の少なくとも片面に、酸化アルミニウムや二酸化ケイ素等の無機微粒子と、バインダーとなる樹脂とを含む混合物を塗布した後、これをエタノール中で超音波処理することにより、表面保護層を有する多孔質膜を得た。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 基体となる膜の少なくとも片面に、無機微粒子を含む通気性を有する表面保護層を形成してなることを特徴とする多孔質膜。

【請求項2】 表面保護層を形成した面の表面硬度が鉛筆硬度で4H以上である請求項1に記載の多孔質膜。

【請求項3】 熱伝導率が $0.5 \text{ kW/m} \cdot \text{K}$ 以上である請求項1または2に記載の多孔質膜。

【請求項4】 基体となる膜の少なくとも片面に、メラミン樹脂、ウレタン樹脂、アルキド樹脂およびアクリル樹脂から選ばれる少なくとも1つの樹脂を含む、通気性を有する表面保護層を形成してなることを特徴とする多孔質膜。

【請求項5】 請求項1～4のいずれかに記載の多孔質膜を構成要素とする非水電解液電池用セパレータ。

【請求項6】 請求項5に記載の非水電解液電池用セパレータを構成要素とする非水電解液電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、多孔質膜および非水電解液電池用セパレータに関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】種々のタイプの電池が実用に供されており、各々に適した電池用セパレータとして、多孔質フィルムや無孔質フィルム、不織布、紙等が提案されている。これら電池用セパレータには、電解液との親和性（濡れ性）および保液性、低い電気抵抗および高い通気性、高い機械的強度、化学的安定性等の特性が要求される。これらの特性のうち、電解液との親和性や保液性、電気抵抗、通気性は電池の放電特性に関係し、電池反応におけるイオンの移動を容易にするために求められるものである。機械的強度は、電池の組立て工程等におけるセパレータの破断等による内部短絡の発生を低減するために求められる特性である。また、電池用セパレータは、電池内部の酸化・還元雰囲気や晒されるため、分解・反応等を起こしにくい化学的に安定な材料を使用する必要があり、このような観点からポリオレフィンや、フッ素系ポリマーが多用されている。

【0003】特に近年、電子機器のコードレス化等に対応するため、小型軽量、高エネルギー密度のリチウム電池が注目されている。このリチウム電池においては、外部短絡や過充電等の誤使用によって電池温度が過度に上昇する可能性があるため、安全弁、PTC素子（Positive Temperature Coefficient；過大電流が流れた際に電流を遮断する）、電流制御回路等種々の安全装置が設けられている。そこで使用されるセパレータにも、適当な温度において無孔化して電気抵抗を増大することにより電池反応を停止させ、温度の過大な増大を防止する機能（これを「シャットダウン（SD）機能」という。）が求められる。

【0004】このようなリチウム電池に適するセパレータとしては、ポリプロピレン（以下、「PP」とする。）やポリエチレン（以下、「PE」とする。）等に代表されるポリオレフィンの多孔質膜が多用されており、中でもPPとPEといった融点の異なる2種以上の樹脂を含む混合物、多層体または濃度勾配を有する形態の多孔質膜が、SD特性等の特性、および環境面やコスト面等において優れ、実用性が高い（特開平4-181651号公報、特開平4-206257号公報、特開平6-55629号公報、特開平7-216118号公報等）。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかし、これらの電池用セパレータは、表層がポリオレフィンといった軟らかな材質からなるために、電池の捲回時または保存時に、電極より剥離した導電性の粒子粉がセパレータを突き破ると、内部短絡が発生する場合があるという問題があった。

【0006】特開平1-304933号公報では、表面空孔径 $0.05 \sim 3 \mu\text{m}$ 、空孔率 $30 \sim 90\%$ であり、微多孔性フィルムを構成するポリオレフィン $10 \text{ g}$ 当たり $0.1$ から $6 \text{ g}$ のシロキサン重合体を主体とする塗布層を有するポリオレフィン微孔性フィルムについての記述がある。このような構成にすることによって、ポリオレフィン単独の多孔質膜に比べて高い機械的強度を得ることが期待できるが、ポリシロキサンの塗布量には「微細孔を閉塞せず、表面を被膜している」程度であるという制限があるため、十分な機械的強度を得ることが困難であり、内部短絡不良率を低減するには至らない。また、ポリシロキサンの硬化には高温または長い時間が必要であり、高温を使用した場合は微多孔性フィルムの収縮によって孔が閉塞し、長時間の硬化を行なう場合はコストアップが問題となる。

【0007】本発明は、機械的強度、特に表面硬度に優れ、電池製造／保管時の内部短絡不良率が小さい非水電解液電池用セパレータ、およびそのようなセパレータを構成するのに適した多孔質膜を提供することを目的とする。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、本発明の多孔質膜の第1の形態は、基体となる膜の少なくとも片面に、無機微粒子を含む通気性を有する表面保護層を形成してなることを特徴とする。このような構成にしたことにより、機械的強度（表面硬度）が高く、裂けや微粒子等の貫通が起こりにくい多孔質膜とすることができ、非水電解液電池用セパレータとして使用した場合、電池製造／保管時の導電性微粒子の貫通による内部短絡不良率が小さい非水電解液電池を提供することができる。なお、ここで「通気性を有する」とは、JIS K8117に記載の方法によって測定されるガー

レー秒数が10000秒/100cc以下であることをいう。また、前記多孔質膜においては、表面保護層を形成した面の表面硬度が鉛筆硬度で4H以上であることが好ましく、これによればより確実に非水電解液電池の内部短絡不良率を低減することができる。

【0009】また、本発明の多孔質膜においては、熱伝導率が0.5kW/m・K以上であることが好ましく、このような構成の多孔質膜は温度過昇時の無孔化が迅速に進行するため、セパレータとして使用した場合、安全性の高い非水電解液電池を提供することができる。

【0010】更に、本発明の多孔質膜の第2の形態は、基体となる膜の少なくとも片面に、メラミン樹脂、ウレタン樹脂、アルキド樹脂およびアクリル樹脂から選ばれる少なくとも1つの樹脂を含む、通気性を有する表面保護層を形成してなることを特徴とする。このような構成によっても、第1の形態と同様に、多孔質膜の表面硬度を向上させることができる。なお、「通気性を有する」とは前述と同様の意味である。

【0011】また、上述したような多孔質膜を使用した本発明の非水電解液用セパレータおよび電池非水電解液電池によれば、電池製造/保管時の内部短絡不良率が小さく、安全性の高い非水電解液電池とすることができる。

【0012】

【発明の実施の形態】本発明の多孔質膜は、基体となる膜の片面または両面に表面保護層を設けることにより、機械的強度に優れた多孔質膜としたものである。

【0013】基体となる膜は多孔質構造を有するものであればよいが、本発明の多孔質膜を非水電解液電池用セパレータとして使用する場合には、低い電気抵抗と優れたSD機能を有する膜を用いることが好ましい。優れたSD機能とは、例えば、SD機能発現時の電気抵抗増大が急速である、SD開始温度および耐熱温度が適当である等の特性を有することをいう。このような観点から、以下に本発明において好適な基体について説明する。

【0014】基体の材質としては、ポリオレフィン、ポリアミド、ポリエステル、フッ素樹脂等が好適に使用できる。中でもPPやPE等のポリオレフィンが好ましく、SD開始温度および膜の耐熱温度が好適であるという理由から、PPとPEとを含む混合物または多層体が特に好ましい。また、これらの樹脂に、酸化防止剤、着色剤、難燃化剤、充填剤等を添加してもよい。

【0015】基体は前述したように多孔質構造を有するものであればよく、微多孔質膜、メッシュ、不織布、織布または発泡体等の単層体または多層体を使用することができる。空孔の孔径は0.1~200μm程度が適当であり、特に0.1~1.0μmの微多孔質膜が孔の閉塞が迅速であるため好ましい。また、通気度は、ガーレー秒数で10000秒/100cc以下のものが適当で

あり、好ましくは2000秒/100cc以下、更に好ましくは1000秒/100cc以下とする。また、基体の膜厚は400μm以下が適当であり、好ましくは100μm以下、更に好ましくは30μm以下とする。

【0016】基体に設ける表面保護層の材質としては、基体よりも表面硬度が高い薄膜を形成できるものであればよい。以下、このような材料として、無機微粒子を含む材料を採用した形態を「第1の形態」、前述の有機系の樹脂を含む材料を採用した形態を「第2の形態」として説明する。

【0017】表面保護層の厚さが薄過ぎると十分な強度を確保することが困難であり、厚過ぎるとセパレータとして使用したとき電池特性に悪影響を及ぼすおそれがある。よって、第1、第2どちらの形態においても、表面保護層の厚さは0.5~100μmとすることが適当であり、好ましくは1~30μm、より好ましくは1~10μmとする。また、表面保護層の通気性はガーレー秒数で10000秒/100cc以下、好ましくは2000秒/100cc以下とする。

【0018】第1の形態において使用する無機微粒子としては、特に限定するものではないが、硬質、軽量であり、導電性に乏しいものが好適である。例としては、各種金属酸化物、金属炭化物、金属窒化物、金属水酸化物、金属塩等が挙げられ、より具体的には、酸化アルミニウム、二酸化珪素、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化錫、酸化ジルコニウム、酸化マグネシウム、酸化鉄、酸化銅、水酸化アルミニウム、炭化珪素、窒化ホウ素等が挙げられる。

【0019】また、無機微粒子の粒径が小さ過ぎると十分な補強効果を得ることが困難であり、粒径が大き過ぎると多孔質膜の総厚みが大きくなるためセパレータとして使用する場合に不適である。よって、無機微粒子の平均粒径は20μm以下が適当であり、好ましくは0.1μm~20μmである。なお、柱状または繊維状等の微粒子の場合、平均粒子径を0.1~10μm、平均粒子長を1~100μmとすることが好ましい。

【0020】無機微粒子を含む表面保護層の形成方法の一例としては、無機微粒子を溶媒に分散させ、基体上にキャスト、ディッピング、またはスプレー塗布した後溶媒を蒸発させる方法が挙げられる。溶媒は揮発性で、基体および無機微粒子を溶解しないものが好ましく、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類、トルエン、キシレン、スチレン等の芳香族類、メタノール、エタノール等の各種アルコール類や水等が使用できる。また、上記溶媒に界面活性剤等の添加剤を加えてもよく、このとき添加剤の割合は5重量%以下とすることが好ましい。

【0021】また、溶媒を使用せずに無機微粒子を基体上に散布する方法や、常法により多孔性セラミックを作製して、これを基体に貼り合せ、または単に重ね合わせ

10

20

30

40

50

る方法等も採用できる。

【0022】表面保護層の基体との密着性、脆さ、亀裂の入り易さ等を改善するため、無機微粒子はバインダーとなる樹脂と混合して使用することが好ましい。バインダーとしては、従来使用されているものであれば特に制限するものではなく、例えば、各種ポリエステル、各種ポリオレフィン、各種ゴム類、各種アクリル樹脂等を単独または混合して用いることができる。無機微粒子とバインダーとの混合重量比は、無機微粒子100部に対して、バインダーを500部以下、好ましくは100部以下、より好ましくは50部以下とする。これは、バインダーの比率が500部を超えると十分な補強効果を得ることが困難となるからである。なお、バインダーは、加熱または紫外線照射等によって硬化を行なってもよい。

【0023】バインダーを使用した場合の表面保護層の形成方法としても、キャストイング、ディッピングまたはスプレー塗布等の塗工方法を採用することができる。このとき、必要に応じて上記のような溶媒を使用することもできる。溶媒は、無機微粒子100部に対して10000部以下の重量比で使用することが適当である。

【0024】バインダーを使用した表面保護層を、上記のような塗工方法で形成する場合、使用する塗布液の濃度または塗布量を調整することによって、前述したような通気度を確保することができる。しかし、通気度の向上を図るために塗布液濃度または塗布量を減少させると、表面保護層中の無機微粒子の濃度が低減するため、膜の強度向上に限界が生じる。

【0025】上記の問題を回避する方法として、表面保護層をスクリーン印刷によってメッシュ状等のように開孔を有するように形成する方法が挙げられる。開孔の大きさは特に限定はしないが、電池用セパレータとして使用する場合には内部短絡の原因となる導電性の粒子の大きさを考慮して、 $0.1\mu\text{m}$ ～ $1\text{mm}$ とすることが適当であり、好ましくは $5\mu\text{m}$ ～ $20\mu\text{m}$ とする。また、開孔は表面保護層の表面において全面積の40～80％程度を占めることが好ましい。

【0026】また、表面保護層を上記の塗工方法等で形成後、表面保護層を構成する樹脂に対する貧溶媒中で超音波処理を行なうことによって、表面保護層に基体の有する孔構造に準じた細孔を形成することができ、この方法によっても前述の問題が回避できる。このような貧溶媒としては、メタノール等の低級アルコールや水等が使用できる。

【0027】また、予め孔構造を有する表面保護層を作製しておき、これを基体に接合することによって前述の問題を回避することもできる。例えば、抽出、延伸または発泡剤の添加等によって多孔性の表面保護層を作製し、基体に貼合わせまたは重合させる方法や、剥離紙上にメッシュ状のスクリーン印刷等で表面保護層を形成した後基体表面に転写する方法等が使用できる。

【0028】また、第1の形態の好ましい例によれば、本発明の目的である機械的強度の向上はもちろん、熱伝導率の向上を図ることもできる。この熱伝導率の向上を重視する場合、使用する無機微粒子としては、酸化アルミニウム、酸化ベリリウム、酸化マグネシウム、雲母等が好ましい。また、バインダーを使用する場合は、無機微粒子100部に対して100部以下、更には50部以下が好ましい。

【0029】通常、電池用セパレーターに用いられるポリエチレンあるいはポリプロピレン等の有機材料の熱伝導率は単体で $0.1\sim 0.3\text{ kW/m}\cdot\text{K}$ であるが、電池用セパレーターは気孔率が10～90％程度、通常は40～50％の多孔質体であるために、熱伝導率は通常 $0.001\sim 0.1\text{ kW/m}\cdot\text{K}$ 前後である。しかし、この第1の形態の好ましい例によれば、 $0.5\text{ kW/m}\cdot\text{K}$ 以上の熱伝導率とすることも可能である。熱伝導率の向上によって、セパレータとして使用したとき、過剰な温度上昇時の細孔閉塞の迅速化が図れ、電池の安全性を向上させることができる。

【0030】上記形態の他にも、A) 無機繊維不織布と多孔質膜との貼り合せや、B) 無機繊維や無機微粒子を添加したポリオレフィン類等を原料とするフィルムの多孔化等によっても高い熱伝導率を有する多孔質膜を得ることができる。

【0031】本発明の第2の形態において、表面保護層として使用する樹脂は、メラミン樹脂、ウレタン樹脂、アルキド樹脂またはアクリル樹脂である。これらの樹脂は単独で用いてもよいが、各々の特性を考慮して混合して用いることが好ましい。このような混合物としては、例えば、メラミン樹脂とアルキド樹脂またはアクリル樹脂との混合物等が挙げられる。

【0032】第2の形態における表面保護層の形成方法としては、キャストイング、ディッピング、スプレー塗布等によって塗布した後、加熱、紫外線照射等の塗膜成分に応じた方法で硬化を行う方法が使用できる。塗工液には、上記の樹脂の塗膜を形成する成分の他に硬化促進剤等の添加剤を加えてもよい。また、必要に応じて溶媒を使用してもよく、このような溶媒としては揮発性で基体を溶解しないものを使用し、例えば、トルエン、キシレン、ヘキサン等の炭化水素類、メタノール、イソブチルアルコール等のアルコール類、酢酸エチル、酢酸イソプロピル等のエステル類、エーテル類、テルペン類等が使用できる。

【0033】また、バインダーを使用した第1の形態と同様に、スクリーン印刷、貧溶媒中での超音波処理等の方法を使用することもでき、これらの方法によれば、表面保護層形成成分の量を制限することなく十分な通気性を確保することができるため好ましい。もちろん、予め表面保護層を独立して作製して延伸等によって多孔化した後、基体に貼合わせる方法等も使用できる。

【0034】以上のような多孔質膜は表面硬度が高く、よってセパレータとして使用したとき、異物によって生じる裂けや破断が起りにくく、電池製造/保管時の内部短絡不良率が小さく安全性に優れた非水電解液電池を得ることができる。

【0035】このような非水電解液電池は、帯状の負極、正極および本発明の多孔質膜を積層捲回して得た捲回型電極体を電解液と共に電池缶に収納し、その他の必要な部材を市販の電池に準じて適宜配することによって得られる。

【0036】負極材料としては、金属リチウム、リチウム合金、カーボンやグラファイト等のリチウムイオンを吸着または吸蔵する炭素材料、またはリチウムイオンをドーピングした導電性高分子で形成したもの等が使用できる。また、正極材料としては、一般に $(CF_x)_n$ で示されるフッ化黒鉛、 $CoLiO_2$ 、 $MnO_2$ 、 $V_2O_5$ 、 $CuO$ 、 $Ag_2CrO_4$ 等の金属酸化物、 $TiO_2$ 、 $CuS$ 等の硫化物等が使用できる。また、電解液としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、アセトニトリル、 $\gamma$ -ブチロラクトン、1, 2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン等の有機溶媒に $LiPF_6$ 、 $LiCF_3SO_3$ 、 $LiClO_4$ 、 $LiBF_4$ 等を電解質と溶解させたものが使用できる。

【0037】

【実施例】以下、実施例により本発明を詳細に説明する。ただし、以下の記載において混合割合を表す際に使用する「部」とは「重量部」を意味する。また、試料の特性は以下の方法で測定した。

【0038】(通気度) JIS K-8117に準じ、安田精機製作所製ガーレー式デンソメーターNo. 323-Autoを用い、膜面積 $642\text{mm}^2$ を空気 $10\text{cc}$ が透過する時間を測定し、この値を10倍して求めた。

【0039】(表面硬度) JIS K 5400に規定される鉛筆引っかき法により求めた。

【0040】(熱伝導率) フィルムを2枚のヒーター板の間に圧着し、一方のヒーター板を加熱する。温度が一定になった後、フィルム両面間の温度差 $\Delta T$ (K)および伝熱量 $Q$ (cal/秒)を測定し、その測定結果並びにフィルムの厚み $L$ (cm)および面積 $A$ ( $\text{cm}^2$ )より、下記式によって熱伝導率 $\lambda$ を算出した。

$$\lambda (W/m \cdot K) = (Q/A) \times (L/\Delta T) \times 418.6$$

【0041】(収縮率) フィルムを長さ方向がその機械方向に一致するように幅約 $10\text{mm}$ 、長さ $300\text{mm}$ 程度に切り取り、これを圧縮紙の上に無張力で設置した状態で $60^\circ\text{C}$ に保った熱風循環式乾燥機中に1時間投入し、加熱前後のフィルムの長さを測定してその減少率から求めた。

【0042】(厚み) 全厚みは、 $1/1000\text{mm}$ のダ

イアルゲージにて測定した。多層フィルムの各層の厚みは、フィルムを凍結破断し、断面を光学顕微鏡で観察することによって求めた。

【0043】(実施例1) 重量平均分子量(以下、「 $M_w$ 」とする。)  $9.8 \times 10^5$  のPP単体と、これと同様のPP50部と $M_w 2.6 \times 10^5$  の高密度PE50部との混合物を使用し、3層Tダイ式フィルム成形機によってPP層/PPとPEの混合物層/PP層という3層構造を有するフィルムを形成した。このとき、押出し温度は $250^\circ\text{C}$ 、ドロー比は30であり、得られたフィルムの総厚みは $32\mu\text{m}$ (各層の厚み: PP層/混合物層/PP層= $10/11/11\mu\text{m}$ )であった。このフィルムを $25^\circ\text{C}$ 、相対湿度30%のクリーンルーム中で、厚み $50\mu\text{m}$ のポリエチレンテレフタレートフィルム2枚に挟み、表面温度 $150^\circ\text{C}$ のロール表面上におよそ10秒間接触させて熱処理し、鉄芯上に巻き取った。更にこれを $125^\circ\text{C}$ の乾燥機中に投入して48時間熱処理した。続いてこの熱処理したフィルムを $60^\circ\text{C}$ にて、未延伸フィルムの長さを基準に78%延伸し、更に $120^\circ\text{C}$ にて未延伸フィルムの長さを基準に178%延伸した(トータル延伸倍率 $256\% = 3.56$ 倍)。更に $120^\circ\text{C}$ にて延伸後のフィルムの長さを基準に26%収縮させ、(最終延伸倍率2.63倍)得られた多孔質膜を基体とする。平均粒径 $3\mu\text{m}$ のアルミナ粒子(昭和電工製 AL15-H)100部に対し、PEワックス(三洋化成製 サンワックス171P)50部、界面活性剤1部、キシレン1000部を加え、 $100^\circ\text{C}$ で加熱攪拌を行い混合物を得た。基体上にこの混合物を約 $80^\circ\text{C}$ の温度でキャストした。その後、メタノール中で2分間超音波処理を行った後、 $80^\circ\text{C}$ の乾燥機でキシレンを蒸発させ、多孔質膜Aを得た。

【0044】(実施例2) 平均粒径 $1.2\mu\text{m}$ のシリカ微粒子100部に対してポリノルボルネンゴム(日本ゼオン社製 ノーソレックス)30部、キシレン1000部を加え、 $60^\circ\text{C}$ で加熱攪拌を行い混合物を作製した。実施例1と同様にして作製した基体上にこの混合物のスプレー散布を目付け量 $5\text{g}/\text{m}^2$ で行い、その後、 $90^\circ\text{C}$ で2時間の乾燥を行い多孔質膜Bを得た。

【0045】(実施例3) 平均繊維径 $0.3 \sim 0.6\mu\text{m}$ 、平均繊維長 $10 \sim 20\mu\text{m}$ の繊維状のチタン酸カリウム粒子(大塚化学社製 ティスモD)100部に対してポリエステル樹脂(東洋紡績社製 バイロン630)100部、トルエン250部、メチルイソブチルケトン100部を加え、ボールミルで24時間攪拌を行い混合物を得た。実施例1と同様にして作製した基体上に、この混合物を常温でキャストした。その後、メタノール中で2分間の超音波処理を行った後、 $120^\circ\text{C}$ の乾燥機中で溶媒を蒸発させ、多孔質膜Cを得た。

【0046】(実施例4)  $M_w 2.5 \times 10^6$  の超高分子量PE2部と、 $6.8 \times 10^5$  のPE8部との混合物

に流動パラフィン90部を加えPE組成物の溶液を得た。この溶液100重量部に、2, 6-ト-ブチル-p-クレゾール(「BHT」、住友化学工業社製)0.125部とテトラキス[メチレン-3-(3, 5-ジ-ト-ブチル-4-ヒドロキシルフェニル)-プロピオネート]メタン(「イルガノックス1010」、チバガイギー社製)0.25部とを酸化防止剤として加え、混合した。この混合物を攪拌機付きのオートクレーブに充填して均一な溶液を得た。この溶液を押出し機によりTダイから押出し、冷却ロールで引取りながら、ゲル上シートを成形した。得られたシートを二軸延伸機にセットして、温度115℃、延伸速度0.5m/分で7×7倍に同二軸延伸した。得られた延伸膜を塩化メチレンで洗浄して残留する流動パラフィンを抽出除去した後、乾燥してPEの単層多孔質膜である基体を得た。この基体上に実施例1と同様にして作製した混合物を約80℃の温度でキャストした。その後、メタノール中で2分間超音波処理を行った後、80℃の乾燥機でキシレンを蒸発させ、多孔質膜Dを得た。

【0047】(実施例5)実施例4と同様にして作製した基体を用いた以外は、実施例2と同様の方法で多孔質\*

\*膜Eを得た。

【0048】(実施例6)実施例4と同様にして作製した基体を用いた以外は、実施例3と同様の方法で多孔質膜Fを得た。

【0049】(実施例7)紫外線硬化型のアクリルウレタン系オリゴマー100部およびベンゾフェノン3部を、酢酸エチル400部に溶かし、高速攪拌を行った。実施例1と同様に作製した基体上に、この混合物を常温でキャストした。酢酸エチルを蒸発させた後、高圧水銀ランプで積算光量150mj/cm<sup>2</sup>で光照射して硬化処理し、多孔質膜Gを得た。

【0050】(実施例8)実施例4と同様にして作製した基体を用いた以外は、実施例7と同様の方法で多孔質膜Hを得た。

【0051】上記の実施例で得た多孔質膜A～Hの特性について測定した結果を表1に示す。また、比較例として、表面保護層を形成していない実施例1および4の基体をそれぞれ試料IおよびJとして同様の測定を行った結果を併せて記載する。

【0052】

【表1】

試料	通気度 (秒/100cc)	表面硬度 (鉛筆硬度)	熱伝導率 (kW/m・K)	収縮率 (%)
A	900	4H	0.9	2.0
B	850	4H	0.8	1.9
C	1000	5H	0.7	2.0
D	800	3H	0.9	1.0
E	750	4H	0.7	1.1
F	900	5H	0.6	1.3
G	1200	2H	0.12	2.1
H	1400	3H	0.14	1.1
I	800	H	0.08	2.3
J	700	HB	0.1	1.2

【0053】また、多孔質膜A～Hをセパレーターとして用いてリチウムイオン電池を各々1000個ずつ作製した。各電池の電極間の抵抗を測定し、2kΩ以下であるものの存在する割合を内部短絡不良率とした。

【0054】また、同じく多孔質膜A～Hをセパレーターとして用いたリチウムイオン電池を各々10個ずつ用意して、電池工業会指針SBA-G-1101「リチウム二次電池安全性評価基準ガイドライン」に規定される方法に基づいて釘刺し試験を行い、破裂・発火のあった※

※電池の個数を釘刺しによる不良率とした。

【0055】また、比較例として、表面保護層を形成していない、実施例1および4の基体をそれぞれ試料IおよびJとして同様の測定を行った。表2に、各試料においての内部短絡不良率および釘刺しによる不良率を示す。

【0056】

【表2】

試料	内部短絡不良率 (%)	釘刺しによる不良率 (個/10個)
A	0.5	0
B	0.6	0
C	0.4	0
D	0.4	0
E	0.5	0
F	0.3	0

1 1

1 2

G	0 . 7	0
H	0 . 5	0
I	2 . 3	4
J	1 . 1	1

【 0 0 5 7 】

\* 解液電池に使用することにより、電池の作製時または保存時に電極材から剥離した導電性粒子がセパレートを貫通するような不都合を低減することができ、その結果内部短絡の発生が起りにくい安全性に優れた非水電解液電池とすることができる。

【発明の効果】以上説明したように、本発明の多孔質膜によれば、基体となる膜の少なくとも片面に、無機微粒子、または前述したような樹脂を含む表面保護層を形成することにより、表面硬度の高い多孔質膜とすることができる。このような多孔質膜をセパレータとして非水電\*

\* 10

---

フロントページの続き

(51)Int. Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

H O 1 M 10/40

H O 1 M 10/40

Z

**PAT-NO:** JP411080395A  
**DOCUMENT-IDENTIFIER:** JP 11080395 A  
**TITLE:** POROUS FILM AND SEPARATOR FOR  
NONAQUEOUS ELECTROLYTE CELL  
OR BATTERY  
**PUBN-DATE:** March 26, 1999

**INVENTOR-INFORMATION:**

NAME	COUNTRY
TOJO, YASUHISA	
HIGUCHI, HIROYUKI	

**ASSIGNEE-INFORMATION:**

NAME	COUNTRY
NITTO DENKO CORP	N/A

**APPL-NO:** JP09243917  
**APPL-DATE:** September 9, 1997

**INT-CL (IPC):** C08J009/00 , B32B005/18 , H01M002/16 ,  
H01M002/18 , H01M006/16 , H01M010/40

**ABSTRACT:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a separator for a nonaqueous electrolyte cell or battery, hardly causing internal short-circuiting due to the penetration or the like of electroconductive particles and having a high surface hardness and to obtain a porous film suitable for composing the separator.



**SOLUTION:** This porous film having a surface protecting layer is obtained by using a polyolefin porous film such as polyethylene or polypropylene as a substrate, coating at least one surface of the substrate with a mixture containing inorganic fine particles such as aluminum oxide or silicon dioxide and a resin to be a binder and then ultrasonically treating the resultant coated substrate in ethanol.

**COPYRIGHT:** (C)1999,JPO